

ASOC'S PCT/PPO 16 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/054519 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A61K 6/00, 6/08, A61C 13/087, C08G 63/183
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013213
- (22) 国際出願日: 2002年12月18日 (18.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ニッシン(NISSIN DENTAL PRODUCTS, INC.) [JP/JP]; 〒601-8469 京都府京都市南区唐橋平垣町8番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 菊本宗光(HISHIMOTO, Munemitsu) [JP/JP]; 〒621-0001 京都府亀岡市旭町宮林22-1 株式会社ニッシン亀岡工場内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 武石靖彦, 外(TAKEISHI, Yasuhiko et al.); 〒604-0835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町200番地 千代田生命京都御池ビル8階みのり特許事務所 Kyoto (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MOLDED ARTICLE FOR DENTAL USE

(54) 発明の名称: 歯科用成形体

A1
WO 2004/054519

(57) Abstract: It is intended to provide a molded article for dental use which is highly safe and free from the elution of bisphenol A with a fear of causing endocrine disruption and can fulfill the properties required in dental crowns of provisional use, denture bases, artificial teeth, dental corrective devices, etc. Namely, a molded article for dental use having a definite shape to be used in the oral cavity which is made of a copolymer polyester resin comprising a polyethylene terephthalate (PET) constitutional unit and a poly-1,4-dimethylene cyclohexane terephthalate (PCT) constitutional unit. Different from commonly employed PET, the above resin has been made amorphous by 1,4-cyclohexane dimethanol (CHDM) and therefore has a characteristic that a highly transparent molded article having excellent mechanical properties can be obtained therefrom by various molding methods (injection molding, compression molding and vacuum molding).

(57) 要約: 内分泌擾乱作用を引き起こす可能性のあるビスフェノールAの溶出の恐れがなく安全性に優れ、暫間被覆冠、義歯床、人工歯、歯科矯正具等に要求される必要物性を満たし得る歯科用成形体を提供する。口腔内において使用される所定形状を有した歯科用の成形物で、当該成形物は、ポリエチレンテレフタレート(PET)構成単位とポリ-1,4-ジメチレンシクロヘキサンテレフタレート(PCT)構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により成形されている。この樹脂は、一般的なPETとは異なり、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)により非晶質に改質されているために、各種の成形方法(インジェクション成形法、コンプレッション成形法及び真空成形法)において高い透明性及び機械的物性の成形体が得られるという特性を有している。

明 紹 田 書

歯科用成形体技術分野

本発明は、ビスフェノールAの溶出の恐れがなく、安全性に優れ、しかも暫間被覆冠、義歯床、人工歯などに要求される種々の必要物性をも満たすことが可能な歯科用成形体に関するものである。

背景技術

これまで歯科の分野では、義歯床用材料、暫間被覆冠等を製造するための原料としてポリカーボネートが使用されてきている。ポリカーボネートは、芳香族ポリ炭酸エステル結合を有した熱可塑性プラスチックであり、その理工学特性（機械的特性、耐熱性、耐寒性など）が優れている。

ところが、近年、環境ホルモン問題としてビスフェノールA等による内分泌攪乱作用が指摘され、歯科分野にて広く使用されているポリカーボネートが、i) ビスフェノールAを出発物質として合成されること、ii) 加水分解によりビスフェノールAを生じること等の理由から問題視されるようになっており、ビスフェノールAの問題が無いポリカーボネート代替原料が要望されている。

例えば暫間被覆冠としての必要条件としては以下のものが挙げられる。

- 1) 成型品は乳白色黄色に着色する必要があるので、原料の材質自体は透明無色の色調であること。
- 2) 薄状成形物をハサミ等でトリミングする時などに割れが生じることのない韌性及び耐衝撃性を有していること。
- 3) エステル系溶剤(MMA)との接触による面荒れ、破壊が生じることのない耐溶剤性を有していること。
- 4) MMA - PMMA系レジンとの接着性を有していること。

5) 医療用具として使用でき、食品衛生法、F D A等での承認が受けられる安全性を有していること。

6) 研削、研磨性が良好であり、耐磨耗性が優れていること。

しかしながら、これまでに、暫間被覆冠としての性能を満たすポリカーボネート代替原料は見い出されておらず、義歯床や人工歯についても同様であった。

本発明は、上述の問題点を解決し、内分泌攪乱作用を引き起こす可能性のあるビスフェノールAの溶出が一切なく、安全性に優れ、しかも暫間被覆冠、義歯床、人工歯などに要求される種々の必要物性を充分に満たすことが可能な歯科用成形体を提供することを課題とする。

本発明者らは、内分泌攪乱作用についての問題が一切ない種々の代替材料について詳細な検討を行った結果、現在、一般工業分野において塩化ビニルの代替品として建材やフィルム等に使用されつつあり、医療分野では透析装置のハウジングやコネクター等に使用されているグリコール変性P E T（ポリエチレンテレフタレート（P E T）とポリ - 1, 4 - ジメチレンシクロヘキサンテレフタレート（P C T）の共重合ポリエステル樹脂）が、暫間被覆冠などの歯科用成形体として必要とされる各種物性（安全性、接着性、耐衝撃性、耐磨耗性等）を充分に満たし、実際の使用においても問題のないことを確認して、本発明を完成した。

発明の開示

前記課題を解決可能な本発明の歯科用成形体は、口腔内において使用される所定形状を有した成形物で、当該成形物が、ポリエチレンテレフタレート構成単位とポリ - 1, 4 - ジメチレンシクロヘキサンテレフタレート構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により成形されたものであることを特徴とする。

更に本発明は、上記の特徴を有した歯科用成形体において、前記歯科用成形体が、暫間被覆冠、義歯床、人工歯及び歯科矯正具からなる群より選ばれた形態を有するものであることを特徴とするものもある。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の歯科用成形体について説明する。

本発明の歯科用成形体は、ポリエチレンテレフタレート（P E T）構成単位とポリ - 1, 4 - ジメチレンシクロヘキサンテレフタレート（P C T）構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂を成形することにより得られたものであり、この樹脂は、テレタル酸、エチレングリコール及び1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（C H D M）との共重合体である。この共重合ポリエステル樹脂（コボリエステル）は、これまでの一般的なP E Tとは異なり、C H D Mにより非晶質に改質されているために、各種の成形方法において高い透明性及び機械的物性が得られるという特性を有している。

本発明の歯科用成形体を構成する共重合ポリエステル樹脂は、P C T成分よりもP E T成分を多く含むものであっても、P E T成分よりもP C T成分を多く含むものであっても良く、このような樹脂としては、ペレット等の形態で市販されている製品、例えばイーストマン・ケミカル社のイースター（登録商標）やコダ一（登録商標）などが利用でき、これらの樹脂を用いて暫間被覆冠を成形する際には、インジェクション成形法、コンプレッション成形法及び真空成形法のいずれもが使用できる。一方、義歯床や人工歯を成形する際には、インジェクション成形法又はコンプレッション成形法が適している。上記の組成より成る共重合ポリエステル樹脂は成形性も良いので、各成形方法における成形条件は一般的な条件で良く、汎用の成形機を用いて容易に加工可能である。

射出成形法により本発明品の歯科用成形体を製造する場合、まず、ペレット状原料をメーカー指示に従って乾燥させた後、汎用型射出成形機のバレル温度を200～280°Cに設定し、原料を軟化、溶融させ射出成形を行う。上記温度設定範囲の如何なる条件においても良好な成型体が得られるが、例えばイーストマンケミカル社製のイースター6763（P C T成分よりもP E T成分を多く含む）については特にバレル温度220～240°Cが好ましく、イーストマンケミカル社製のイースターDN004（P E T成分よりもP C T成分を多く含む）につい

ては特にバレル温度 250～270℃が好ましい。

又、圧縮成形法を用いる場合には、ペレット状原料、或いはシート状成型体を必要に応じてメーカー指示に従って乾燥させた後、汎用型遠赤外線電気炉にて 130～280℃の範囲で軟化、溶融させ、その後、汎用型圧縮成型機により圧縮成型を行う。上記温度設定範囲の如何なる条件においても良好な成型体が得られるが、例えばイーストマンケミカル社製のイースター 6763 については特に軟化、溶融温度 150～200℃が好ましく、イーストマンケミカル社製のイースター DN004 については特に軟化、溶融温度 170～220℃が好ましい。

P E T 構成単位と P C T 構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂を成形して得られた本発明の歯科用成形体の場合、ビスフェノールAを出発物質として合成されたものでないために、使用時にビスフェノールAの溶出や発生の問題が一切なく医療用具として安心して使用することができ、食品衛生法やF D A 等での承認が受けられる安全性を有している。その上、この歯科用成形体は、暫間被覆冠として要求される前述の各種必要条件を全て満たしており、原料の材質自体が透明無色の色調であるので成形品を乳白色黄色に着色することが可能で、優れた耐衝撃性を有していることでトリミング時に割れが生じることもなく、研削及び研磨性が良好で、耐磨耗性にも優れている。又、耐溶剤性も優れており、エスター系溶剤 (M M A) との接触による面荒れや破壊が生じることもなく、M M A - P M M A 系レジンとの接着性を有している。

このように、本発明の歯科用成形体を構成する共重合ポリエステル樹脂は、歯科分野でのポリカーボネート代替原料として非常に有用であり、特に暫間被覆冠、義歯床、人工歯、歯科矯正具（特に歯科矯正装置のプラスチック成形体部分）等に適している。

尚、本発明では、歯科用成形体の特性状、機械的物性を向上させる必要がある場合には無機フィラーやガラス繊維等を混合、充填することも可能である。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではな

い。

実施例

実施例 1：本発明の歯科用成型体を構成する共重合ポリエステル樹脂と、従来から使用されている樹脂（ポリカーボネート樹脂及び、ポリエーテルサルファン樹脂）との各種物性比較結果

実験に使用した樹脂のグレードは以下の通りである。

本発明品 1：イーストマンケミカル社製のイースター 6763

（P E T / P C T のモル比 > 1. 0）

本発明品 2：イーストマンケミカル社製のイースター DN 004

（P E T / P C T のモル比 < 1. 0）

従来品 1：ポリカーボネート樹脂（市販の射出成形用グレード品）

従来品 2：ポリエーテルサルファン樹脂（市販の射出成形用グレード品）

1) 環境ホルモン物質（エンドクライン阻害物質）の検出試験

試験方法：上記の樹脂より成る成形体 5. 6 g に対し 200 ml の割合の純水を加え、60 °C で 1 週間浸漬した。得られた水溶液について高速液体クロマトグラフィー法にて分析を行い（検出限界：0. 0005 μg / ml (0. 5 ppb)）、環境ホルモン物質の検出の有無を確認した。

試験結果：上記方法にて測定された各種成型体についての検出状況は、以下の通りであった。

本発明品 1：検出せず

本発明品 2：検出せず

従来品 1：検出した

従来品 2：検出せず

2) 色調・審美性比較試験

試験方法：予め歯科用成型体の色調に着色した原料を使用して成型した各種成型体について、その色調及び、口腔内装着時の審美性を目視により評価した。

試験結果：上記方法にて評価された各種成型体についての色調・審美性は、以下の通りであった。

本発明品1：良好

本発明品2：良好

従来品1：良好

従来品2：問題あり（原料自体が黄透明色の為、歯科用成型体としての調色が困難であった）

3) 接着強度試験

試験方法： $15 \times 15 \times 3\text{ mm}$ のサイズに調整した各種成型体について、先ず $\phi 5\text{ mm}$ 開孔のマスキングテープを貼り、接着面積を規定した。次に、歯科用即時重合レジンのマイキープラス（（株）ニッシン社製）により $\phi 5\text{ mm}$ のアクリル棒を植立した。試験体を3時間以上静置させた後、オートグラフAG-50B（島津製作所社製）を使用し、テストスピード 2 mm/min にて引っ張り試験を行い、接着強度を評価した。

試験結果：上記試験方法にて測定された各種成形体についての接着強度は、以下の通りであった。

本発明品1： 271 kgf/cm^2

本発明品2： 164 kgf/cm^2

従来品1： 141 kgf/cm^2

従来品2： 33 kgf/cm^2

4) MMAに対する耐溶剤性試験

試験方法： $15 \times 15 \times 3\text{ mm}$ のサイズに調整した各種成型体について、沸騰水中で1時間還流させた後、十分に乾燥させた成型体にメタクリル酸メチル（以下、MMAと略す）を滴下した。そして、直ちにMMAを払拭した場合及び、1分後に払拭した場合について、表面の溶解性及び亀裂の有無を目視にて確認した。

試験結果：上記試験方法にて測定された各種成型体の耐溶剤性は、以下の通りであった。

	接触直後	1分間接触時
本発明品1：	○	○
本発明品2：	○	○
従来品1：	○	×
従来品2：	◎	× (亀裂、破壊)

判定基準／面荒れや亀裂が全く生じない (◎) 、殆ど生じない (○) 、生じる (×)

5) 耐磨耗性試験（歯ブラシ摩耗率）

試験方法：5×5×7mmのサイズに調整した各種成型体について、37°Cで24時間吸水させた。その後、研磨液（歯磨き粉（デンターTライオン（ライオン株社製））700g+純水350mlの懸濁液）に浸漬した歯ブラシ上（バトラー#411のブラシ頭部4個分）に150gfで一万回（2000m）及び、二万回（4000m）成型体を滑走させ、摩耗前後の重量減より摩耗率を算出した。

試験結果：上記試験方法にて測定された各種成型体についての歯ブラシ磨耗率（重量%）は、以下の通りであった。

	一万回	二万回
本発明品1：	4.2%	8.5%
本発明品2：	6.2%	12.5%
従来品1：	2.5%	4.5%
従来品2：	3.2%	6.1%

6) 総合評価・判定

本発明品1及び2の成型体は、安全性、接着性、耐衝撃性、耐磨耗性が良好であり、歯科用成型体としての使用に適したものである。

これに対して、従来品1の成型体は機械的物性は優れているが、ビスフェノー

ルA溶出の問題があり、歯科用成型体としての使用にあまり適していない。又、従来品2の成型体は、色調、接着性、及びMMAとの接触による脆化の問題等があり、歯科用成型体には不向きである。

産業上の利用可能性

本発明の歯科用成形体は、P E T構成単位とP C T構成単位とから成る非結晶性可塑性の共重合ポリエステル樹脂により構成されているために、従来のポリカーボネートのような使用時におけるビスフェノールAの溶出や発生の恐れについての問題が一切なく、安全性の点で非常に優れている。しかも、この共重合ポリエステル樹脂は、高い機械的特性を有しており、成形性も良好であるので、汎用成形機を用いて暫間被覆冠、義歯床、人工歯などの種々の形態の成形品に容易に加工できるという利点もある。

又、暫間被覆冠等の形態に成形された本発明の歯科用成形体は、実際の患者に使用した場合、MMA - P MMA レジンとの良好な接着性を示し、充分な耐性（耐磨耗性、耐衝撃性等）を有している。

請求の範囲

1. 口腔内において使用される所定形状を有した歯科用の成形物であって、当該成形物が、ポリエチレンテレフタレート構成単位とポリ - 1, 4 - ジメチレンシクロヘキサンテレフタレート構成単位とから成る共重合ポリエステル樹脂により成形されたものであることを特徴とする歯科用成形体。
2. 前記歯科用成形体が、暫間被覆冠、義歯床、人工歯及び歯科矯正具からなる群より選ばれた形態を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の歯科用成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61K6/00, 6/08, A61C13/087, C08G63/183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ A61K6/00, 6/08, A61C13/087, C08G63/183

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), MEDLINE (STN), JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-12434 A (Kabushiki Kaisha Nisshin), 15 January, 2003 (15.01.03), (Family: none)	1, 2
Y	JP 7-213538 A (Chikami Mirutekku Kabushiki Kaisha), 15 August, 1995 (15.08.95), Claim 5 (Family: none)	1, 2
Y	US 5382628 A (Eastman Chemical Co.), 17 January, 1995 (17.01.95), & DE 69512218 A & IL 112800 A & WO 95/23188 A1 & CA 2183579 A & FI 963333 A & EP 748356 A & CN 1142239 A & JP 9-509449 A	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 01 April, 2003 (01.04.03)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2003 (15.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/0002605 A1 (Johnson & Johnson), 07 June, 2001 (07.06.01), Page 3, Par. No. [0005] & GB 2345019 A & AU 653099 A & JP 2000-210127 A & BR 9905952 A & CN 1280806 A	1,2

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int. C17 A61K6/00, 6/08, A61C13/087, C08G63/183

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int. C17 A61K6/00, 6/08, A61C13/087, C08G63/183

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), MEDLINE(STN), JICST(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2003-12434 A(株式会社ニッシン)2003.01.15(ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 7-213538 A(チカミミルテック株式社)1995.08.15, 請求項5参照 (ファミリーなし)	1, 2
Y	US 5382628 A(Eastman Chemical Company)1995.01.17, &DE 6951221 8 A&IL 112800 A&WO 95/23188 A1&CA 2183579 A&FI 963333 A&EP 7 48356 A&CN 1142239 A&JP 9-509449 A	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鶴見 秀紀



4C 8415

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2001/0002605 A1 (Johnson&Johnson) 2001.06.07, P3[0051]&GB 23 45019 A&AU 653099 A&JP 2000-210127 A&BR 9905952 A&CN 1280806 A	1, 2